

JP5509033T

Patent number: JP5509033T

Publication date: 1993-12-16

Inventor:

Applicant:

Classification:





- international: **B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94; B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-7): B01J23/64; B01J23/64; B01D53/36; B01D53/36; B01D53/36; B01D53/36; B01J23/64; B01J23/64**

- european: **B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656B; B01J23/89G4**

Application number: JP19910513200T 19910724

Priority number(s): FR19900009502 19900725

Also published as:

 WO9201505 (A1)
 EP0540635 (A1)
 FR2665089 (A1)
 EP0540635 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP5509033T

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula: $LxL'1-xMyM'zPHI1-y-zO3$, wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.08$, with $0.85 < y + z \leq 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平5-509033

⑬ Int. Cl.

B 01 J 23/64
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 4 A
Z A B
1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4G
8042-4D
8042-4D 改

審査請求 未請求
予備審査請求 有

⑭ 公表 平成5年(1993)12月16日

部門(区分) 2(1)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑯ 特 願 平3-513200

⑰ 出 願 平3(1991)7月24日

⑱ 翻訳文提出日 平5(1993)1月22日

⑲ 国際出願 PCT/FR91/00609

⑳ 国際公開番号 WO92/01505

㉑ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ㉒ 1990年7月25日㉓ フランス(FR)㉔ 90/09502

⑳ 発 明 者 モンソー、ローランス アニー

フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴイ
クトル・ユーゴー 1695

㉕ 出 願 人 スペシャルテ・エ・テクニ

フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴィレツト ジ
イ 1

ク・ザン・トレイトマン・ド・
シユルフェース・エステーテ

エス

㉖ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

㉗ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR
(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S
E(広域特許), US

最終頁に続く

要 約

1. 一般式

$$L_x L_y L_z M_x M_y M_z O_{1-y-z} O_2 \quad (1)$$

を有し、ここに

L はランタニウムと珪素系から選択した元素を示し、

L' は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb およ
び Nb から選択した元素を示し、

M は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu から選
択された遷移金属を示し、

M' は Pt, Ru, Pd, Rh から選択された少な
くとも一種の金属を示し、

O はカチオンラック(cation lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 < z < 0.08$,
 $0.85 < y + z < 1$ であるペロブスカイト型の結晶

を有する触媒ガスの処理用の触媒。

2. L は La, Y, Nd, Pr を示し、L' は Sr を示
し、M が Mn または Co を示すことを特徴とする請求項
1 記載の触媒。

3. L が La を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触
媒。

4. これらが押し出し形状によるものであることを特徴
とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

5. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とす
る請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項 5 記載の触媒。

7. M' が少なくとも Pt または Pd を示すことを特徴
とする請求項 1 または 6 記載の触媒。

8. M' が少なくとも Ru または Rh を示すことを特徴
とする請求項 1 または 7 記載の触媒。

9. $0 < x \leq 0.1$, $y + z < 1$, また $0.85 < y < 1$
であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記
載の触媒。

10. ディーゼル機関からの排気を含む燃焼ガスの処理用
であって特に次の式を有する触媒:

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.001} O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Rh_{0.001} \oplus 0.002 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} \oplus 0.01 O_2$$

を使用する請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒の使
用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の
式を有する触媒:

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.001} \oplus 0.002 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Rh_{0.001} \oplus 0.002 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.001} Rh_{0.001} \oplus 0.004 O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.001} O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.8} Pt_{0.001} Rh_{0.001} O_2$$

を使用する請求項 1 乃至 10 の任意 1 項記載の触媒の
利用。

12. 石油機関ダイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ソルゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後述使用態様の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の開示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(perovskite)型の活性相を有する排気ガス処理用の触媒に関する。



ここに、

Lはランタニウムと珪土類から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラタナ(cations lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.0$

【技術分野】

本発明は排気ガスの後燃焼用の触媒に関する。

【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2層のカチオンに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する金属化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する還元触媒。

排気ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコーデライト(cordierite) honeycomb)を覆っている安定化アルミナ層上にあるだけ細かく貴金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のレシリングとアルミナの腐蝕の為に時間と共に劣化する。

固相体が形成され、または金属が粒子の内部または外部に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の過程では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無視できない量の高価

B、 $0.85 < y + z \leq 1$ 、である。

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLa、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、LはLaまたはNd、またMはMnまたはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の内燃機関からの排気ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼エンジンからのまたは内燃機関からの排気ガスの処理に使用される。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特にNOxの除去に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、NOxの場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは触媒が不完全で部分的であることを示しているが、一方NOxと触媒との接触の場合には、大規模のピークを示し、非常に良好な触媒を証明し、従って疑いのない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更にNOxの点火温度と点火温度と燃焼温度の差とを目ざって減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロパー、または燃焼による炭素の酸化物を有するガス(一酸化炭素、炭化水素または窒素酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラタナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで $0 < x < 0.01$ であ

り0.85< γ + ϵ <1である。

カチオンラクナは表面に固く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒基団の酸化状態と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車の排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は還元による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていずPt⁴⁺の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為により一様である。従って、揮発性の酸化物に変化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなレンタリングによる活性度の減少と云うような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルチニウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に重炭酸の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルチニウムは揮発性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性相は各種の方法で合成可能である。ゾル-ゲル合成が特に推奨される。

最初の方法では得土酸、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所定の割合で(化学当量でもそうでなくとも)導入し次にくん酸の水溶液中に注

特許平5-509033 (9)

意しながら混合して溶解する。貴金属(PtとRu)はヘキサクロロ白金酸または塩化ルチニウムの形で導入する。この溶解の固形質溶液中での真空中での70℃での乾燥によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450℃で焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は局所的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇(5℃/h)させる。得られた固体生成物は次に粉碎して良好な粉砕成長を行わせ残留有機物を除去するために6時間600℃で再度焼成する。

第2の方法では、得土酸、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所定の割合で(化学当量でもそうでなくとも)エチレングリコールに溶解したくん酸溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルチニウムの形で導入する。一酸化した後、混合物は250℃程度の温度に加熱して大部分の硝酸根と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450℃に次に600℃に6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600℃よりも低いと所望の物質が形成されない。600℃よりも高いと、若干のレンタリングが生じて比表面積が減少して触媒の活性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または酢酸塩混合物のの方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形でまたはコーグエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に比較させて使用できる。

20乃至30mmの厚さの厚さの高度に一様な沈着を作るインプレグネーション法は活性相の合成の後ウエット相においてプラネタリーグラインダー中で12時間の粉砕によってスラッジを形成すると言うこととなる。支持体は次に乾燥中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気によって過熱の障害を防止する。インプレグネートした支持体は600℃の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ比置させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全然なしであることで区別されるがこれは白金酸の結晶および貴金属の価格に関連して非常に有利である。

(実施例)

本発明を以下の例を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン機関排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は長さ2mm、長さ2mmの押し出しの形であり、

ガスは次の組成、H₂O=10%

CO₂=13%

CO=1.25%

C₃H₈=400ppm

NO=2000ppm

O₂=0.75%

N₂=74.75%を有し、

VVH=100000Hr⁻¹

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

La_{0.1} Sr_{0.2} Mn_{0.3} Pt_{0.1} O₃

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素(HC)を共々50%および98%を炭化するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に球状アルミナ上の白金(質量で0.3%)で調成される触媒の特性も示す。

表1

触媒

1	Pt/Al ₂ O ₃
2	La _{0.1} Sr _{0.2} Mn _{0.3}
3	La _{0.1} Sr _{0.2} Mn _{0.3} O ₃
4	La _{0.1} Sr _{0.2} Mn _{0.3} Pt _{0.001} O ₃
5	La _{0.1} Sr _{0.2} Mn _{0.3} Pt _{0.005} O ₃

(表1続)

	C ₆₀ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₈
1	310℃	>350℃	310℃	445℃
2	400℃	>350℃	310℃	400℃
3	310℃	>350℃	310℃	400℃
4	310℃	450℃	345℃	371℃
5	310℃	371℃	322℃	361℃

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性炭によって得られることを示している。

例2

この例は3方向触媒を作る為、 NO_x の還元に関してM陽イオン置換ラクナに付随するルテニウムと白金と白金またはパラジウムに付随するルテニウムとラクナ的作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

表II

触媒	成分
1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$
2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$
3	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$
4	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.09}\text{O}_3$
5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$
6	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$
7	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Rh}_{0.008}\text{O}_3$

表IIはこの各種の触媒で得られた結果をまとめたものである。

表IV

触媒	CO	HC	NO
a	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$		
b	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
c	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
d	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
e	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
f	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
g	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
h	$\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
i	$\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
j	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Rh}_{0.008}\text{O}_3$		
k	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.998}\text{Pt}_{0.001}\text{Rh}_{0.0001}\text{O}_3$		

* 900℃で空気中で5時間焼成させた触媒

(炭の割合)

	CO	HC	NO
a	200℃	200℃	-
b	150℃	150℃	-
c	150℃	200℃	-
d	183℃	183℃	-
e	312℃	232℃	-
f	150℃	150℃	-
g	160℃	200℃	-
h	140℃	135℃	-
i	150℃	170℃	-
j	130℃	230℃	230℃
k	180℃	210℃	200℃

特許平5-509033 (4)

表III

触媒	C CO2%	C HC2%	C NO2%
1	>950℃	600℃	-
2	500℃	412℃	412℃
3	>550℃	405℃	520℃
4	480℃	400℃	360℃
5	360℃	360℃	360℃
6	370℃	350℃	345℃
7	470℃	430℃	385℃

マトリックス中へのルテニウムの導入が NO_x の減少をもたらす。ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付随する白金グループからの金属の減少を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の程度に関係なしに支持された金属の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラクナの両者を含む触媒によって得られる。

例4：炭の割合

固定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成炭で行った。炭の割合および炭の割合の触媒と炭の割合に適合した炭（炭/触媒の比は15重量%）に関する示差熱分析（DTA）を実施した。得られた曲線の解析によって2個の燃焼ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2燃焼ピークの頂点にそれぞれ対応する温度 T_1 と T_2 および燃焼の終点温度 T_3 を示す。

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	258	270	220
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$	275	280	290
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$	275	280	290

炭は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性化することを示している。

例 5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	880	870	730
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 900℃	825	840	860
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 800℃	880	850	875
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Pd _{0.008} φ 0.002 O ₂ 900℃	805	835	875
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Pd _{0.008} φ 0.002 O ₂ 800℃	800	800	880

ラネチウム付の触媒は価値かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の触媒はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例 6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	880	870	730
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂	880	850	875
La _{0.88} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Ru _{0.1} O ₂	805	890	810
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.999} Pt _{0.001} O ₂	805	860	880

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約 書

本発明は脱炭ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 $L'_{1-x} M_y M'_z$ の $1-y-z$ O₂ を有するペロブスカイト型の結晶性を有し、ここでLはランタニウムと珪土から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbまたはNaから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、φはカチオンラキナ(cation lacuna)であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ で $0.85 < y + z \leq 1$ である。本発明の触媒は特に低の除去に関してディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

特表平5-509033 (5)
を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が低いことを示している。

補正書の要約文提出書(特許法第184条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

脱炭使用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシャルリチ・エ・テクニク・ザン・トレイトマン・
ド・シュルフェース・エスターチーエス

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号

第8セントラルビル

電話 東京(03)3580-1926 (代表)

氏 名 弁護士(0127) 佐々木 宗治



5. 補正書の提出年月日

1992年 4月 3日

および1992年10月21日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の要約文

1通

特許平5-509033 (6)

例3

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	670	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 900℃	325	560	680
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 900℃	360	480	575
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.9} Pd _{0.008} O ₂ 900℃	305	525	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.9} Pd _{0.008} O ₂ 900℃	290	490	650

ラチュナ付きの触媒は価値かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例4

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	670	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂	320	480	475
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.9} Nd _{0.1} O ₂	305	490	610
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.999} Pt _{0.001} O ₂	295	465	600

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の有無に關係なしに支持された金属担体の温度に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと酸化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラチュナの両者を含む触媒について得られる。

例4: 触媒の焼成

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成で行った。触媒のみおよび試験のための触媒と炭素に混合した触媒(炭/触媒の比は15重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の顕著ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2顕著ピークの頂点に夫々対応する温度T₁とT₂および燃焼の終点温度T₃を示す。

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	670	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.9} O ₂	375	480	680
La _{0.8} Sr _{0.2} Nd _{0.91} O ₂	375	480	590

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラチュナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

請求の範囲

1. 一般式



を有し、ここに、

Lはランタニドと希土類から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

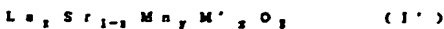
MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラチュナ(cation lacuna)を示し、

0 ≤ 1-x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y+z < 1であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

2. 一般式



を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

0 ≤ 1-x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y+z=1, であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMoまたはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

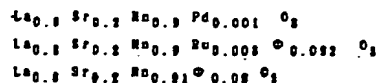
7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10. 0 < x ≤ 0.01, y+z < 1, また、0.85 < y < 1であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの排気を含む燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:

國際馬來總會

13. 石油燃焼ガイラーからの燃焼ガスの処理に諸本項1乃至10の任意1項記順の触媒の使用。

14. L、L およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉碎して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. し、し およびひの硝酸塩はエチレングリコール中へのくえん酸の添加に溶解され、これに1またはそれ以上の食食面ひの先駆物質が添加され、硝酸塩と有機化合物分とは250ででの熱処理によって除去され、得られた製品は450でて焼成し、粉碎して次に600でて焼成することを得物とする。原字項14記載の方法。

[illegible]

FR 910609
 SA 49763

This page lists the pages from the documents relating to the person identified in the above-mentioned international records system. The pages are so indicated in the European Patent Office EPO file on the European Patent Office in so far as they are merely given for the purpose of information.

10/10/73

Power Accounts due to month report	Publication date	Power family numbers	Publication date
EP-A-0215625	10-02-69	CS-A- 4520579	11-04-69
US-A-4049583	23-09-77	CA-A- 1064070	19-11-79
		CA-A- 1074283	23-01-80
		DE-A- 2468251	17-06-79
		DE-A- 2461511	17-04-79
		FR-A, B 2267293	09-03-78
		FR-A- 2267283	09-03-78
		GB-A- 1433725	25-10-77
		GB-A- 1433796	25-10-77
		JP-A- 55083295	03-07-75
		JP-A- 53078545	23-06-73
		KL-A- 7415328	11-04-76
WO-A-EP003106	15-06-83	US-A- 3741828	22-08-83
		US-A- 0844328	03-12-83
		US-T- 2562744	09-03-80
EP-A-031772D	19-12-89	JP-A- 1553946	19-10-83
		US-A- 4798339	23-09-80

BEST AVAILABLE COPY

第1頁の続き

⑨Int. Cl.

B 01 J 23/64

識別記号

ZAB

庁内整理番号

8017-4G

⑩発明者	クルティエヌ, ビエール ユー ジェーヌ	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、ルー シャルル・フ アルー 5
⑪発明者	ジ アン, フ ア	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、スクワール シャル ル・ガールニエ 3
⑫発明者	スリラハーユ, ウーリアンジイ ー	フランス国、エフ-80200 コンビエーニュ、スクオール カミー ユ・エス・セーシ 1